

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050346

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
C01B 31/04
H01M 4/58
// H01M 10/40

(21)Application number : 2001-184659

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1997

(72)Inventor : ISHII YOSHITO
NISHIDA TATSUYA
FUJITA ATSUSHI
YAMADA KAZUO

(30)Priority

Priority number : 08288109

Priority date : 30.10.1996

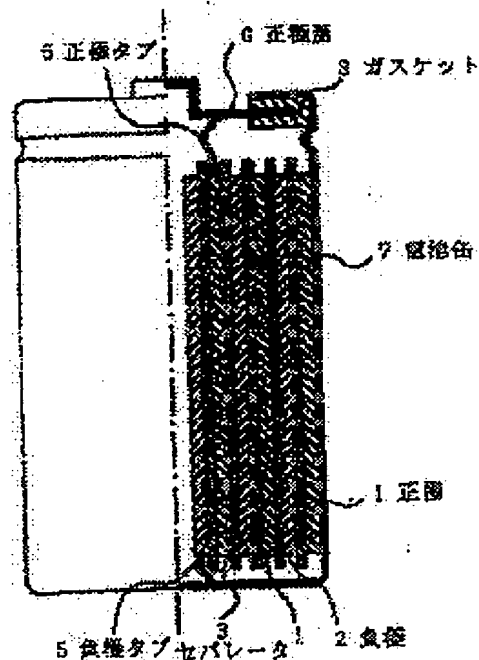
Priority country : JP

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL, ITS MANUFACTURING METHOD AND LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode for a lithium secondary cell which is suited for a lithium secondary cell of high capacity, a manufacturing method for a negative electrode of high capacity for a lithium secondary cell which is suited for a lithium secondary cell having a good boosting charge and discharge characteristics and a cycle characteristics, and a lithium secondary cell which has a high capacity and good boosting charge and discharge characteristics and cycle characteristics.

SOLUTION: The negative electrode for the lithium secondary cell made by integrating a collector and a mixture of graphite particles and an organic binder has a mixture density of the graphite particles and the organic binder after being pressurized and integrated from 1.5 to 1.9 g/cm³. As the manufacturing method of the negative electrode for the lithium secondary cell, a graphitized catalyst is added by 1 to 50 weight % to a graphitizable aggregate or graphite and a graphitizable binder, which is then mixed, calcined, and fractured into graphite particles, to which is added and mixed an organic binder and a solvent, and the mixture is applied on the collector, which is pressurized and integrated after the solvent is dried. The lithium secondary cell has the negative electrode for the lithium secondary cell or a negative electrode of a lithium secondary cell which is manufactured with the above manufacturing method, and the positive electrode placed face to face through a separator, and an electrolyte solution filled around them.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-50346

(P2002-50346A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 5 0
// H 0 1 M 10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-184659 (P2001-184659)
 (62) 分割の表示 特願平9-311509の分割
 (22) 出願日 平成9年10月27日 (1997. 10. 27)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-288109
 (32) 優先日 平成8年10月30日 (1996. 10. 30)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (72) 発明者 石井 義人
 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
 化成工業株式会社山崎工場内
 (72) 発明者 西田 達也
 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
 化成工業株式会社山崎工場内
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓 (外2名)

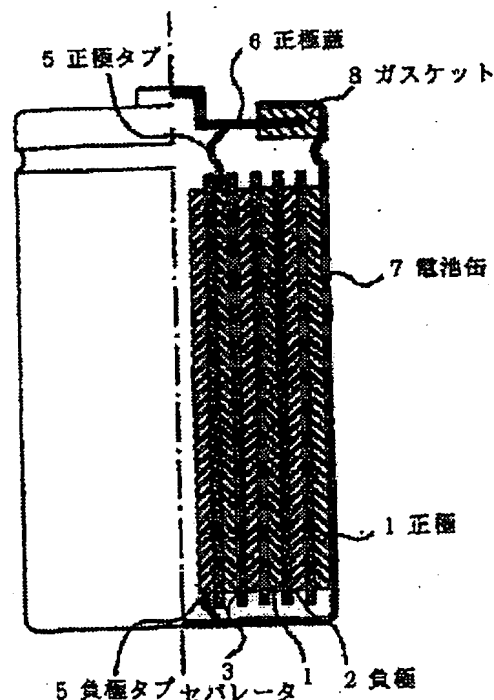
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量のリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極の製造法並びに高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とを一体化してなるリチウム二次電池用負極において、加圧、一体化後の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が1.5～1.9 g/cm³であるリチウム二次電池用負極、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加し、これを混合、焼成、粉碎した黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、溶剤を乾燥させた後、加圧して一体化することを特徴とする前記リチウム二次電池用負極の製造法並びに前記リチウム二次電池用負極、若しくは前記の製造法で製造されたリチウム二次電池用負極と、正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とを一体化してなるリチウム二次電池用負極において、黒鉛粒子のアスペクト比が1.2～5であり、加圧、一体化後の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が1.5～1.9 g/cm³であるリチウム二次電池用負極。

【請求項2】 黒鉛粒子のアスペクト比が1.3～3である請求項1記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項3】 黒鉛粒子の比表面積が1.5～5 m²/gである請求項1又は2記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項4】 黒鉛粒子の平均粒径が1～100 μmである請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項5】 リチウム二次電池用負極を製造するために用いられる黒鉛粒子において、前記黒鉛粒子は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とを一体化してなる前記混合物の密度が1.5～1.9 g/cm³であるリチウム二次電池用負極を製造するために用いられるものであり、かつ、そのアスペクト比が1.2～5であるリチウム二次電池用負極用黒鉛粒子。

【請求項6】 黒鉛粒子のアスペクト比が1.3～3である請求項5記載のリチウム二次電池用負極用黒鉛粒子。

【請求項7】 黒鉛粒子の比表面積が1.5～5 m²/gである請求項5又は6記載のリチウム二次電池用負極用黒鉛粒子。

【請求項8】 黒鉛粒子の平均粒径が1～100 μmである請求項5～7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用負極用黒鉛粒子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性等に優れたリチウム二次電池とそれを得るためのリチウム二次電池用負極及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のリチウム二次電池用負極は、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉砕した黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズを黒鉛化した球状粒子などを用いたものがある。これらの黒鉛粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウム二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消

し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子は、c軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉砕により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きい、いわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。この鱗状の黒鉛粒子は、アスペクト比が大きいために、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状の黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するc軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、負極密度を1.5 g/cm³以上になると、負極黒鉛にリチウムが吸蔵・放出されにくくなり、急速充放電特性、放電容量が急激に低下する問題がある。リチウム二次電池は、負極密度を高くすることで、体積当たりのエネルギー密度を大きくさせることが期待できる。そこでリチウム二次電池の体積当たりのエネルギー密度を向上させるために、負極密度を高くしたときの放電容量の低下が少ない負極が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、高容量のリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項2及び3記載の発明は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項4記載の発明は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極の製造法を提供するものである。請求項5記載の発明は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とを一体化してなるリチウム二次電池用負極において、加圧、一体化後の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が1.5～1.9 g/cm³であるリチウム二次電池用負極に関する。また本発明は、この黒鉛粒子が、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子であるリチウム二次電池用負極に関する。また、本発明は、この黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項1又は2記載のリチウム二次電池用負極に関する。

【0006】また本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加し、これを混合、焼成、粉砕した黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、溶剤を乾燥させた後、加圧して一体化することを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造法に関する。さらに本発明は、前記リチウム二次電池用負極、若

しくは前記製造法で製造されたリチウム二次電池用負極と、正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池用負極は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とが一体化され、一体化後の該黒鉛粒子及び結着剤の混合物の密度が $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする。前記密度は、好ましくは $1.55 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $1.6 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲とされる。本発明における負極を構成する黒鉛粒子及び結着剤の混合物の密度を高くすることにより、この負極を用いて得られるリチウム二次電池は、体積当たりのエネルギー密度を大きくすることができる。黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が 1.9 g/cm^3 を超えると、急速充電特性が低下し、 1.5 g/cm^3 未満では得られるリチウム二次電池の体積当たりのエネルギー密度が小さくなる。

【0008】本発明のリチウム二次電池用負極に用いる黒鉛粒子は、前記範囲に密度を設定できるものであればよく、例えば天然黒鉛等も用いることができるが、これらの中で、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子を用いることが好ましい。本発明において、扁平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗片状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。黒鉛粒子において、複数の扁平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の扁平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろえて集合している状態をいう。

【0009】この黒鉛粒子において扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子が、タール、ピッチ等のバインダーを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはいるが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。1つの黒鉛粒子において、扁平状の粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましい。個々の扁平状の粒子の大きさとしては、粒径で $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、これらが集合又は結合した黒鉛粒子の平均粒径の $2/3$ 以下であることが好ましい。

【0010】該黒鉛粒子を負極に使用すると、集電体上に黒鉛粒子が配向し難く、負極黒鉛にリチウムを吸蔵・放出し易くなるため、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。なお、図1に本発明で用いる黒鉛粒子の一例の粒子

構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。図1において、

(a)は本発明で用いる黒鉛粒子の外表面の走査型電子顕微鏡写真、(b)は黒鉛粒子の断面の走査型電子顕微鏡写真である。(a)においては、細かな鱗片状の黒鉛粒子が数多く、それらの粒子の配向面を非平行にして結合し、黒鉛粒子を形成している様子が観察できる。

【0011】またアスペクト比が5以下である黒鉛粒子は、集電体上で粒子が配向し難い傾向があり、上記と同様にリチウムを吸蔵・放出し易くなるので好ましい。アスペクト比は $1.2 \sim 5$ であることがより好ましい。アスペクト比が 1.2 未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、導電性が低下する傾向にある。同様の理由で、さらに好ましい範囲の下限は 1.3 以上である。また、さらに好ましい範囲の上限は、3以下であり、アスペクト比がこれより大きくなると、急速充放電特性が低下し易くなる傾向がある。従って、特に好ましいアスペクト比は $1.3 \sim 3$ である。なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、 A/B で表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に100個の黒鉛粒子を選択し、 A/B を測定し、その平均値をとったものである。また、アスペクト比が5以下である黒鉛粒子の構造としては、より小さい黒鉛粒子の集合体又は集合体であることが好ましく、前記の、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子を用いることがより好ましい。

【0012】本発明で使用する黒鉛粒子は、比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、より好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とされる。該黒鉛粒子を負極に使用すると、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができ、また、第一サイクル目の不可逆容量を小さくすることができる。比表面積が、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる傾向にあり、エネルギー密度が小さく、さらに負極を作製する際多くの結着剤が必要になる傾向にある。得られるリチウム二次電池の急速充放電特性、サイクル特性等がさらに良好な点から、比表面積は、 $1.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが極めて好ましい。比表面積の測定は、BET法（窒素ガス吸着法）などの既知の方法をとることができる。

【0013】さらに、本発明で用いる各黒鉛粒子のX線広角回折における結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.38 \AA 以下が好ましく、 3.37 \AA 以下であることがより好ましく、 3.36 \AA 以下であることがさらに好ましい。 c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 500 \AA 以上が好ましく、 $1000 \sim 10000 \text{ \AA}$ であることがより好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が小さくなるか c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ が大きくなると、放電容量が大きくなる傾向がある。

【0014】本発明のリチウム二次電池用負極の製造法に特に制限はないが、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加して混合し、焼成した後粉碎することによりまず黒鉛粒子を得、ついで、該黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、加圧して一体化して前記密度にすることによって得ることができる。

【0015】黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はない。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、本発明で作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0016】さらに黒鉛化触媒としては、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、ケイ素または硼素の炭化物または酸化物が好ましい。これらの黒鉛化触媒の添加量は、得られる黒鉛粒子に対して好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲、さらに好ましくは5～30重量%の範囲とされ、1重量%未満であると黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり黒鉛の結晶の発達が悪くなる傾向にあり、一方50重量%を超えると均一に混合することが困難で作業性が悪くなる傾向にある。

【0017】バインダとしては、例えば、タール、ピッチの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、扁平状の黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、5～80重量%添加することが好ましく、10～80重量%添加することがより好ましく、15～80重量%添加することがさらに好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易いという傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、ニーダー等を用いて行われるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、50～300℃が好ましく、熱硬化性樹脂の場合には、20～100℃が好ましい。

【0018】次に上記の混合物を焼成し、黒鉛化処理を行う。なお、この処理の前に上記混合物を所定形状に成形しても良い。さらに、成形後、黒鉛化前に粉碎し、粒径を調整した後、黒鉛化を行っても良い。焼成は前記混合物が酸化し難い条件で焼成することが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス雰囲気中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は、2000℃以上が好ましく、2500℃以上であることがより好ましく、2800℃～3200℃であることがさらに好まし

い。黒鉛化の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向があると共に添加した黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子に残存し易くなる傾向がある。黒鉛化触媒が、作製する黒鉛粒子中に残存すると、放電容量が低下する。黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。

【0019】次に、得られた黒鉛化物を粉碎することが好ましい。黒鉛化物の粉碎方法は、特に制限はないが、例えばジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法をとることができる。粉碎後の粒径は、平均粒径が1～100μmが好ましく、10～50μmであることがより好ましい。平均粒径が大きくなりすぎる場合は作製する電極の表面に凹凸ができ易くなる傾向がある。なお、本発明において平均粒径は、レーザー一回折粒度分布計により測定することができる。

【0020】本発明は、上記に示す工程を経ることにより、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させることができ、またアスペクト比が5以下の黒鉛粒子を得ることができ、さらに比表面積が8m²/g以下の黒鉛粒子を得ることができる。

【0021】得られた前記黒鉛粒子は、有機系結着剤及び溶剤を含む材料を混合して、シート状、ペレット状等の形状に成形される。有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。本発明においてイオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサライド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。これらの中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0022】黒鉛粒子と有機系結着剤との混合比率は、黒鉛粒子100重量部に対して、有機系結着剤を3～10重量部用いることが好ましい。溶剤としては特に制限はなく、N-メチル2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、混合物に対して、30～70重量%用いられることが好ましい。

【0023】集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体が使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせて一体化してもよい。このようにして得られた負極はセパレータを介して正極を対向して配置し、かつ電解液を注入することにより、従来の炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池に比較して、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ可逆容量が小さいリチウム二次電池を作製することができる。

【0024】本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限はなく、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独又は混合して使用することができる。電解液としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤に溶解したいわゆる有機電解液を使用することができる。

【0025】セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、図2に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図2に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2が、ポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ね合わせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶7へ固定されている。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を引用し説明する。

実施例1

平均粒径が $8\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、タールピッチ20重量部、炭化ケイ素5重量部及びコールタール15重量部を混合し、 100°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成した後粉砕し、平均粒径が $25\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を作製した。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、1.5であった。また得られた黒鉛粒子のBET法による比表面積は、 $2.1\text{m}^2/\text{g}$ であり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 d (002)は 3.365\AA 、結晶子の大きさ L_c (002)は 1000\AA 以上であった。さらに得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

【0027】次いで得られた黒鉛粒子90重量%にN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練し、黒鉛ペーストを得た。この黒鉛ペーストを厚さが $10\mu\text{m}$ の圧延銅箔に塗布し、さらに乾燥してN-メチル-2-ピロリドンを除去し、プレスで30MPaの圧力で圧縮し、黒鉛粒子とPVDFの混合物層の厚さが $80\mu\text{m}$ 及び密度が $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ の試料電極を得た。

【0028】得られた試料電極を3端子法による定電流

充放電を行い、リチウム二次電池用負極としての評価を行った。図3はリチウム二次電池の概略図であり、試料電極の評価は図3に示すようにガラスセル9に、電解液10として LiPF_6 をエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)(ECとDMCは体積比で1:1)の混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極11、セパレータ12及び対極13を積層して配置し、さらに参照極14を上部から吊るしてリチウム二次電池を作製して行った。なお、対極13及び参照極14には金属リチウムを使用し、セパレータ12にはポリエチレン微孔膜を使用した。得られたリチウム二次電池を用いて試料電極11と対極13の間に、試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の面積に対して、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で5mV(Vvs. Li/Li^+)まで充電し、1V(Vvs. Li/Li^+)まで放電する試験を50サイクル繰り返したが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させ、このときの黒鉛粒子とPVDFの混合物の体積に対する放電容量を表1に示す。

【0029】実施例2

プレスでの圧縮力を40MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは $80\mu\text{m}$ 及び密度は $1.63\text{g}/\text{cm}^3$ であった。次いで、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0030】実施例3

プレスでの圧縮力を80MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは $80\mu\text{m}$ 及び密度は $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ であった。次いで、実施例と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0031】実施例4

プレスでの圧縮力を100MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは $80\mu\text{m}$ 及び密度は $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ であった。次いで、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定

電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0032】比較例1

プレスでの圧縮力を2MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは80μm及び密度は1.45g/cm³であった。次いで、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

す。

【0033】比較例2

プレスでの圧縮力を14MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは80μm及び密度は1.93g/cm³であった。次いで、例16と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、例16と同様の試験を行ったところ放電容量は15.7%低下した。また急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0034】

【表1】

表 1

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
黒鉛粒子と有機系結着剤の混合物の密度 (g/cm ³)		1.55	1.63	1.75	1.85	1.45	1.93
放 電 容 量 (mAh/cm ²)	放 電 電 流 0.5mA/cm ² 時	542	562	570	587	509	527
	放 電 電 流 2.0mA/cm ² 時	524	546	553	566	493	481
	放 電 電 流 4.0mA/cm ² 時	500	522	528	512	473	416
	放 電 電 流 6.0mA/cm ² 時	468	484	478	470	442	360

【0035】表1に示されるように、本発明のリチウム二次電池用負極を用いたリチウム二次電池は、高放電容量で、急速放電特性に優れることが示される。

【0036】

【発明の効果】請求項1記載のリチウム二次電池用負極は、高容量のリチウム二次電池に好適である。請求項2及び3記載のリチウム二次電池用負極は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なものである。請求項4記載の製造法によれば、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極が得られる。請求項5記載のリチウム二次電池は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、(a)は粒子の外表面の写真、(b)は粒子の断面の写真である。

【図2】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図であ

る。

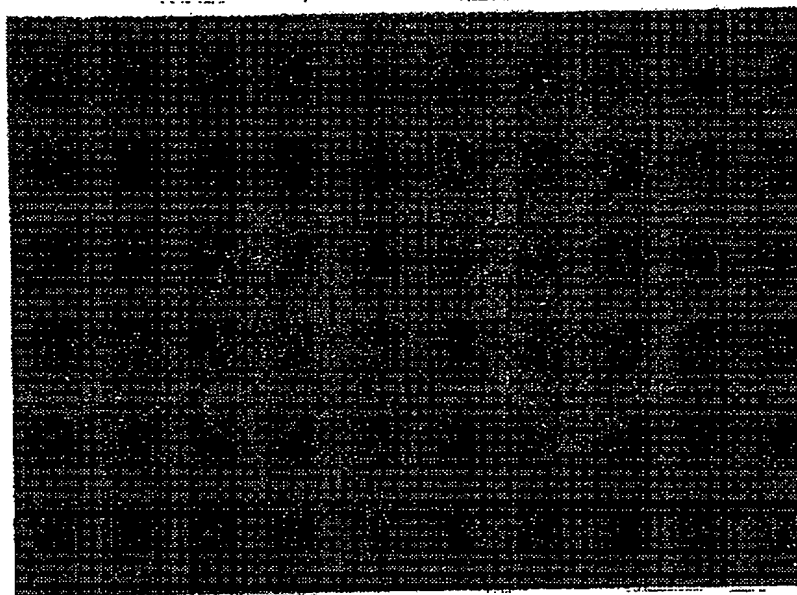
【図3】本発明の実施例で、充放電特性及び不可逆容量の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

【符号の説明】

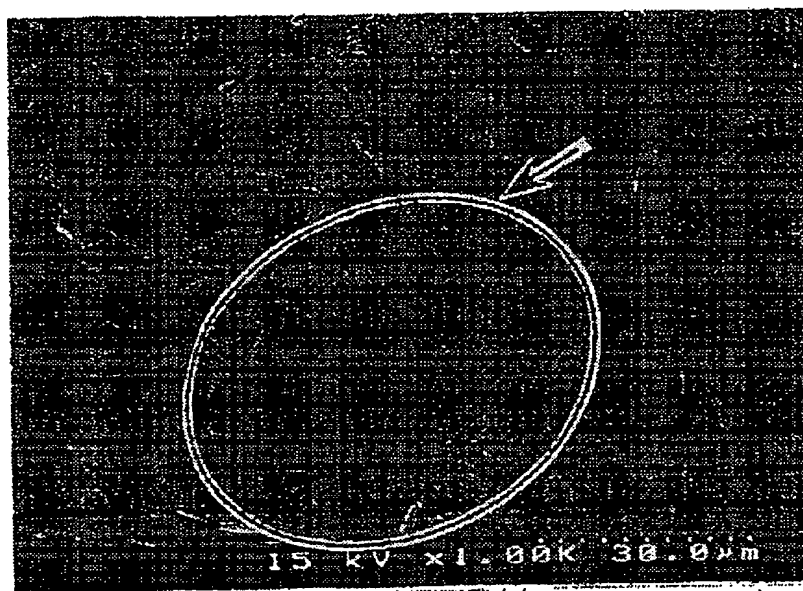
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極タブ
- 5 負極タブ
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガスケット
- 9 ガラスセル
- 10 電解液
- 11 試料電極 (負極)
- 12 セパレータ
- 13 対極 (正極)
- 14 参照極

【図1】

図面代用写真

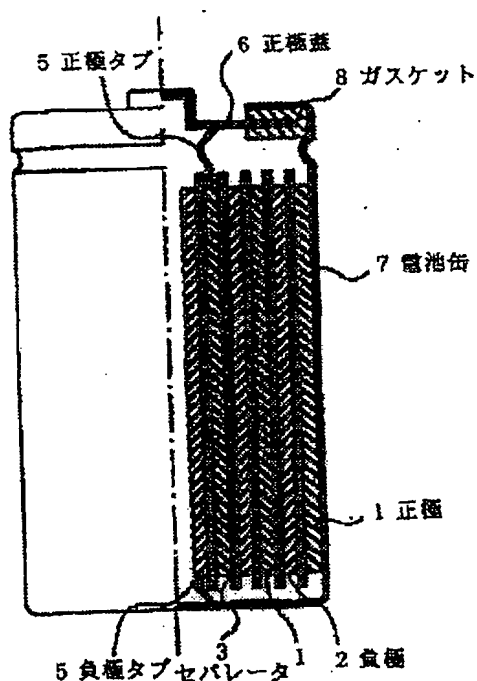


(a)

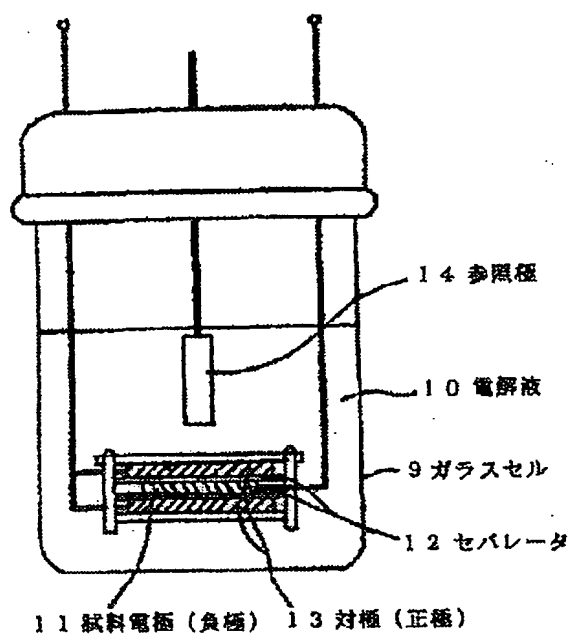


(b)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 淳

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 山田 和夫

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

Fターム(参考) 4G046 EA06 EC02 EC06

5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL07 AM02
AM03 AM04 AM07 CJ06 CJ08
DJ07 DJ08 DJ16 EJ01 EJ12
HJ05 HJ07 HJ08
5H050 AA02 AA07 BA17 CA07 CB08
DA04 DA11 EA24 FA17 GA08
GA10 HA05 HA07 HA08